УДК 620.178.146

СКРЕТЧ-ИСПЫТАНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ ТИТАН-УГЛЕРОДНЫХ ОБРАЗЦОВ – ПРОТОТИПОВ ИМПЛАНТАТОВ

© 2015 А.А. Сметкин¹, М.Н. Каченюк¹, Н.Б. Асташина²

¹ Пермский национальный исследовательский политехнический университет ² Пермский государственный медицинский университет им. академика Е.А. Вагнера

Поступила в редакцию 26.03.2015

Методом склерометрии исследован износ титановых поверхностей сплава BT1-0 с осажденными углеродными наноструктурными элементами. Показаны результаты испытаний при нарастающей нагрузке от 1 до 20 Н при склерометрии алмазным индентором и при постоянных нагрузках 1, 5 и 10 Н при царапании индентором из углерод-углеродного композиционного материала. Установлено, что при испытаниях на износ происходит частичное разрушение углерод-углеродного композиционного материала и его налипание на титановый образец, причем интенсивность износа углерод-углеродного композиционного материала на пескоструйно обработанных образцах во много превышает износ в паре углеродуглеродный композиционного материал – оксидированный титан.

Ключевые слова: титан, углерод, нанотрубки, поверхность, имплантат, скретч-тест, износ

Углеродные материалы в виде волокон и нанотрубок, осажденные на титановые поверхности конструкций представляют интерес для разработчиков медицинских имплантатов [1-4]. Такие поверхности имплантируемых материалов способствуют эффективному росту остеобластов. В обзорах Große Holthaus M. (2013), Bačáková L. (2008), Vandrovcová M. (2011) и Kunzler T.P. (2007) указывается на значительную роль шероховатости материала. Особое внимание уделяется влиянию нанои микромасштабной шероховатости поверхности на поведение клеток, а также структуре и химии поверхности материала, обуславливающих локально-селективную адгезию и рост клеток. В общем случае исследования показали, что все шероховатые поверхности биосовместимы и обеспечивают закрепление остеобластов. Однако более сложные шероховатые структуры, получаемые в большинстве при формировании на поверхности материала дополнительного слоя и/или покрытия, обеспечивают наиболее благоприятную профилерацию [5-8].

Метод склерометрии (скретч-тест), традиционно используемый для определения твердости, а также адгезионных характеристик, как правило, тонких пленок и покрытий, в сочетании с методикой многопроходного царапания может применяться для исследования процесса их изнашивания [9]. Возможности скретч-тестирования в оценке поведения углеродных наноструктурных материалов на титановой поверхности до сих пор остаются мало изученными.

Цель работы: оценка износа титановых поверхностей с осажденными углеродными наноструктурами с использованием скретч-метода.

Объектами исследования являются прототипы имплантатов – образцы из титанового сплава ВТ-1 после микродугового оксидирования (серия СТ) и пескоструйной обработки (серия ПС) с осажденными углеродными наноструктурами. Ниже представлены изображения образцов после микродугового оксидирования (рис. 1а) и микродугового оксидирования с осажденными углеродными наноструктурами (рис. 16). Преимущественным расположением углеродных наноструктур являются впадины и поры оксидированного слоя титанового образца. При этом наблюдаются трещины, обусловленные технологией формирования оксидированного слоя. Углеродные наноструктуры в большей части представлены углеродными нанотрубками и свободным углеродом.

Анализ прочности сцепления и износостойкости углеродных наноструктур на подложках титановых образцов выполнен методом склерометрии с помощью скретч-тестера REVETEST Xpress (CSM Instruments) при следующих условиях:

1) при нарастающей нагрузке от 1 до 20 Н при склерометрии алмазным индентором с радиусом закругления 200 мкм;

2) при постоянных нагрузках 1, 5 и 10 Н при царапании индентором из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) при примерно том же диаметре закругления.

Второй вариант был определен на основе анализа склерометрии по первому и исходя из соображений о необходимости создания условий, близких к реальным для исследуемых материалов, т.е. условий взаимодействия титанового имплантата с костной тканью. Поэтому для второго варианта был изготовлен индентор из УУКМ по

Сметкин Андрей Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин». E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru Каченюк Максим Николаевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Материалы, технологии и конструирование машин». E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru

Асташина Наталья Борисовна, доктор медицинских наук, доцент кафедры ортопедической стоматологии. E-mail: astashina.nb@gmail.com

конфигурации, схожей с индентором Роквелла. Однако это ограничивает возможности получения информации через акустическую эмиссию (АЭ), но позволяет с помощью такого модельного эксперимента наблюдать характер изменения поверхности при износе в паре титан с углеродными наноструктурами и УУКМ.



Рис. 1. СЭМ-изображение образца титана после микродугового оксидирования с осажденными углеродными наноструктурами

В общем случае основными регистрируемыми параметрами при склерометрических испытаниях являются глубина проникновения индентора и АЭ. Полученные при испытаниях царапины анализировали с помощью "видеозахвата" изображения непосредственно на приборе REVETEST Xpress, оптического микроскопа Axiovert 40MAT (Carl Zeiss) и сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SEM (Tescan s.r.o.) при различных увеличениях. При испытаниях по первому варианту при возрас-тающей нагрузке длина царапины составляла 4 мм, скорость скретч-теста 5 мм/мин при скорости нагружения 3 H/с.



Рис. 2. Результаты склерометрических испытаний образца серии СТ: 1 – значения акустической эмиссии, 2 – величина нормальной нагрузки, 3 – профиль, 4 – глубина проникновения индентора

В результате получены графические зависимости АЭ, нормальной нагрузки, профиля и глубины проникновения индентора. Сведенные результаты представлены на рис. 2.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что при минимальной нагрузке 1 Н происходит удаление углеродных наноструктур, а ее дальнейшее увеличение уже характеризует отклик оксидированного слоя на титановой подложке. Глубина проникновения индентора соотносится профилю царапания, а экстремумы линий 3 и 4 указывают на прохождение индентора через поры на оксидированном слое. Полная глубина проникновения алмазного индентора соответствует 22 мкм. АЭ наблюдается только на следующем после удаления углеродных наноструктур этапе царапания оксидированного слоя, т.е. при нагрузке более 3,75 Н. АЭ имеет осциллирующий характер, обусловленный поровой структурой. Из анализа кривых 1 и 4 следует, что при нагрузках 3,75 Н, 6,8 Н и 10,0 Н происходит всплеск АЭ, сопровождающийся замедлением проникновения индентора, при дальнейшем увеличении нагрузки амплитуда АЭ снижается. Такое поведение подтверждает, что при нагрузках более 1 Н наблюдается отклик оксидированного слоя, а не углеродных наноструктур. Изучение оптических изображений царапины в зависимости от величины нагрузки показал следующее (рис. 3). Изображение на рис. За соответствует фрагменту царапины минимальной нагрузкой $L_{c1}=0.93$ H, которая обозначает начало проникновения индентора в материал с углеродными наноструктурами на поверхности.



б)



Рис. 3. Оптические изображения фрагментов царапины на образце серии СТ при нагрузках: а) 0,93 H, б) 7,4 H, в) 10,63 H, г) 17,92 H

Здесь происходит частичное удаление углеродных структур, а при увеличении нагрузки (рис. 3б-г) наблюдается более светлая царапина, но с устойчивыми темными вкраплениями, которые соответствуют сохранившимся углеродным наноструктурам во впадинах (порах) оксидированного слоя. При увеличивающейся нагрузке до 20 Н не наблюдается катастрофического разрушения оксидированного слоя и в теле царапины сохраняются углеродные наноструктуры (рис. 4). Учитывая очень жесткие условия испытания для экспериментальных образцов, поскольку склерометрия выполнена с помощью алмазного индентора, то вполне вероятно, что указанный факт вполне будет удовлетворять требованиям по износу при малых нагрузках, близких к условиям нагружения и свойствам кости.





Рис. 4. СЭМ-изображения образца серии СТ после склерометрии с возрастающей нагрузкой при различных увеличениях

Полученные обнадеживающие результаты обусловили на следующем этапе испытания на износ экспериментальных образцов серий СТ и ПС с помощью скретч-тестера REVETEST Xpress с многопроходовым царапании при постоянных нагрузках 1 H, 5 H. В качестве индентора служил специально изготовленный наконечник из УУКМ как материала, очень близкого по свойствам к кости. Другими условия испытаний были: длина царапины 5 мм, количество проходов 2 или 6 в однонаправленном режиме. Однонаправленный режим при скретч-испы-таниях означает, что острие индентора во время обратного перемещения находится в контакте с образцом при контактной нагрузке.

Результаты испытаний на износ образца серии СТ после 2 и 6 проходов при постоянной нагрузке 1 Н представлены на рис. 5. Здесь представлены кривые нагружения (порядка 1 Н) и глубины проникновения УУКМ-индентора по всей длине царапины. Анализируя и сопоставляя кривые 1, 2 и оптическое изображение царапины можно сделать вывод, что при многопроходовом испытании на поверхности царапины остаются, во-первых, углеродные наноструктуры во впадинах и порах оксидированного слоя и, во-вторых, происходит «налипание» углеродного материала от УКММиндентора. При использовании УУКМ-индентора не происходит разрушения оксидированного слоя. Микроскопия показала, что на поверхности формируется скорее не царапина, а участок с частично удаленными углеродными наноструктурами (на рис. 5, 6). На рис. 6 сплошными стрелками указаны удаленные углеродные фрагменты, а следы «налипшего» материала от УУКМ-индентора – пунктирными стрелками.

Испытания на образцах серии СТ при таких параметрах как постоянная нагрузка 5 H, 6 проходов, длина царапины 5 мм, скорость царапания 5 мм/мин и скорость нагрузки 3 H/с позволили получить графические зависимости глубины проникновения УУКМ-индентора несколько иного характера (рис. 7). Здесь мы наблюдаем практически прямолинейную зависимость изменения глубины проникновения индентора, а сравнив полученный результат с микроскопией царапины можно утверждать, что в данных условиях происходит в первую очередь износ УУКМ-индентора.



Рис. 5. Результаты испытаний на износ образца титана серии СТ после двух (а) и шести (б) проходов: 1 – нагрузка, 2 – глубина проникновения индентора

При испытаниях образцов серии ПС под постоянной нагрузкой 5 Н мы также наблюдали износ в первую очередь УУКМ-индентора, как и для образцов СТ-серии, т.е. характеры проникновения индентора и микроскопия поверхности царапин подтверждают схожесть механизмов износа. Существенным отличием является интенсивность износа индентора: для образцов СТ-серии она составила 7-10 мкм, а для образцов ПС-серии – 140 мкм. Анализ оптических изображений после склерометрии УУКМ-индентором образцов серии ПС при нагрузках 1 Н и 5 Н при 6 проходах показал, что при 1 Н ширина царапины составляет порядка 300 мкм, а при 5 H – приблизительно 500 мкм, т.е. при большей нагрузке происходит более значительный износ индентора.

Для оценки износа материала также исследовали профили линий образцов СТ и ПС при склерометрии алмазным индентором с возрастающей нагрузкой 1-20 Н и оптические изображения царапин образцов при склерометрии УУКМиндентором при нагрузке 1 Н, 6 проходов. Полученные кривые профиля линий указывают на большую шероховатость образцов серии ПС: шероховатость для образца СТ R_a=2 мкм, а для образца ПС R_a =5 мкм. Отсюда следует, что на износ УУКМиндентора также имеет значительное влияние величина шероховатости образцов, т.е. износ костной ткани в контакте с образцом ПС будет выше, чем с образцом СТ.



Рис. 6. Оптические изображения следов склерометрии УУКМ-индентором при двух (а) и шести (б) проходах



Рис. 7. Результаты испытаний на износ образца титана серии СТ после 6 проходов при постоянной нагрузке 5 Н: 1 – нагрузка, 2 – глубина проникновения индентора

Выводы: оценена адгезионная прочность и износостойкость углеродных наноструктур на образцах титана с оксидированным слоем и после пескоструйной обработки. Моделирование испытаний с использованием индентора из УУКМ показали, что при испытаниях на износ происходит частичное разрушение УУКМ и его налипание на титановый образец, причем интенсивность износа УУКМ на пескоструйно обработанных образцах во много превышает износ в паре УУКМоксидированный титан. Исследования проводятся при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-08-96016 «Разработка функциональных биосовместимых материалов на основе нанокластеров углерода для применения в медицинской практике».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- 1. *Silver, F.H.* Biomaterials, medical devices, and tissue engineering: an integrated approach. London: Chapman & Hall, 1994. 312 p.
- Price, R.L. Nanometer surface roughness increases select osteoblast adhesion on carbon nanofiber compacts / R.L. Price, K. Ellison, K.M. Haberstroh, T.J. Webster // J. Biomed. Mater. Res. A. 2004. №. 70(1). P. 129-138.
- Marinucci, L. Effect of titanium surface roughness on human osteoblast proliferation and gene expression in vitro / L. Marinucci, S. Balloni, E. Becchetti et al. // Int. J. Oral. Maxillofac. Implants. 2006. №21(5). P. 719-725.
- 4. *Große, H.M.* Osteoblast viability on hydroxyapatite with well-adjusted submicron and micron surface

roughness as monitored by the proliferation reagent WST-1 / *M.H. Große, L. Treccani, K. Rezwan* // J. Biomater. Appl. 2013. Vol. 27. №7. P. 791-800.

- Keller, J.C. Effects of Implant Microtopography on Osteoblast Cell Attachment / J.C. Keller, G.B. Schneider, C.M. Stanford, B. Kellogg // Implant Dentistry. 2003. №12. P. 175-181.
- 6. *Kunzler, T.P.* Systematic study of osteoblast and fibroblast response to roughness by means of surfacemorphology gradients / *T.P. Kunzler, T. Drobek, M. Schuler, N.D. Spencer* // Biomaterials. 2007. № 28. P. 2175-2182.
- Vandrovcová, M. Adhesion, Growth and Differentiation of Osteoblasts on Surface-Modified Materials Developed for Bone Implants / M. Vandrovcová, L. Bačáková // Physiol. Res. 2011. № 60. P. 403-417.
- Bačáková, L. Carbon nanoparticles as substrates for cell adhesion and growth / L. Bačáková, L. Grausová, M. Vandrovcová et al. In: Nanoparticles: New Research. F. COLUMBUS (ed), Nova Science Publishers, New York, 2008. P 39-107.
- 9. *Головин, Ю.И.* Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.

SCRATCH-TESTING OF BIOCOMPATIBLE TITANIUM-CARBON SAMPLES – PROTOTYPES OF IMPLANTS

© 2015 A.A. Smetkin¹, M.N. Kachenyuk¹, N.B. Astashina²

¹Perm National Research Polytechnical University ²Perm State Medical University named after academician E.A. Wagner

By method of sclerometry it was investigated the wear of titanic surfaces of BT1-0 alloy with besieged carbon nanostructural elements. Results of tests at the accruing loading from 1 to 20 N at sclerometry by diamond indentor and at constant loads of 1, 5 and 10 N at scratching indentory of carbon – carbon composite material are shown. It is established that at tests for wear there is a partial destruction carbon - carbon composite material and its sticking to a titanic sample, and intensity of wear carbon - carbon composite material on sandblast processed samples in exceeds wear in pare carbon - carbon composite material – the oxidized titanium.

Key words: titanium, carbon, nanotubes, surface, implant, scratch-test, wear

Andrey Smetkin, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department "Materials, Technologies and Machines Design". E-mail: solid@pm.pstu.ac.ru Maxim Kachenyuk, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department "Materials, Technologies and Machines Design". E-mail: maxx@pm.pstu.ac.ru Natalia Astashina, Doctor of Medicine, Associate Professor at the Department of Orthopedic Stomatology. E-mail: astashina.nb@gmail.com